

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002)

PCT

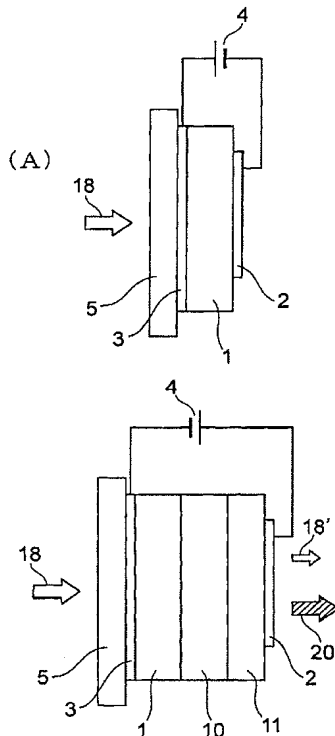
(10) 国際公開番号
WO 02/50920 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 31/09, 31/14 CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10458
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 29 日 (29.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-386074
2000 年 12 月 19 日 (19.12.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平本 昌宏 (HIRAMOTO, Masahiro) [JP/JP]; 〒569-1022 大阪府高槻市日吉台一番町10-45 Osaka (JP). 横山 正明 (YOKOYAMA, Masaaki) [JP/JP]; 〒662-0098 兵庫県西宮市柏堂西町10-9 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 野口 繁雄 (NOGUCHI, Shigeo); 〒556-0016 大阪府大阪市浪速区元町2丁目8-1 ラポール難波9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: QUICK RESPONSE PHOTOCURRENT MULTIPLYING DEVICE

(54) 発明の名称: 高速応答光電流増倍装置



(57) Abstract: By irradiating a photocurrent multiplying layer (1) with light (18) while applying a voltage to the photocurrent multiplying layer (1) by electrodes (2, 3), photocurrent multiplication is caused at the interface between the photocurrent multiplying layer (1) and the electrode (2). The photocurrent multiplying layer (1) is the evaporated film which is formed by adding a different material to a photoconductive organic semiconductor (doping). This photoconductive organic semiconductor may be a perylene pigment (Me-PCT). The photocurrent multiplying film has thickness of 500 nm. The Me-PCT is sublimated and purified, before used, two times. The metal electrode (2) is made of a semitransparent gold evaporated film (having a thickness of 20 nm), and the metal electrode (3) is made of an ITO (Indium-Tin Oxide) and is a transparent evaporated electrode formed on a glass substrate. The light response of the multiplied photocurrent is quickened.

[続葉有]



WO 02/50920 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

電極 (2, 3) によって光電流増倍層 (1) に電圧を印加させた状態で光電流増倍層 (1) に光 (18) を照射することにより、光電流増倍層 (1) と電極 (2) との界面で光電流増倍を起こさせる。光電流増倍層 (1) は光導電性有機半導体に異種材料を添加 (ドーピング) した蒸着膜である。光導電性有機半導体としてペリレン顔料 (Me-PTC) を用い、膜厚は500nmとした。Me-PTCは使用前に昇華精製を2回行い高純度化してある。金属電極 (2) は半透明金蒸着膜 (膜厚20nm)、金属電極 (3) はガラス基板上に蒸着された透明電極のITO (酸化インジウム錫) である。増倍光電流の光応答速度が速まる。

明 細 書

高速応答光電流増倍装置

5 技術分野

本発明は、光電流増倍装置に関し、特に、光導電性有機半導体による光電流増倍現象を利用した光電流増倍素子、及びさらに有機電界発光（有機EL）層を備えて光－光変換光を得る光－光変換素子を含む光電流増倍装置に関するものである。光電流増倍素子は例えばフォトセンサー
10 に利用可能である。

背景技術

従来、光導電性有機半導体による光電流増倍現象を利用した光電流増倍装置は、有機／金属界面における光電流の増幅効果を利用している。
15 一般には、光電流増倍装置は、光導電性有機半導体層又はそれに有機電界発光層を積層したものを2枚の金属電極ではさんだサンドイッチ型セル構造を持つ。その光導電性有機半導体層としては精製により高純度化したただ1種類の有機半導体から成る単独蒸着薄膜を用いていた。

具体的な例としては、ペリレン顔料の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置（例えば、M. Hiramoto, T. Imahigashi, and M. Yokoyama, Applied Physics Letters, 64, 187 (1994). ）、キナクリドン顔料の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置（M. Hiramoto, S. Kawase, and M. Yokoyama, Japanese Journal of Applied Physics, 35, L349 (1996). ）、ナフタレン誘導体の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置（例えば
20 倍装置（例えば、M. Hiramoto, T. Imahigashi, and M. Yokoyama, Applied Physics Letters, 64, 187 (1994). ）、キナクリドン顔料の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置（M. Hiramoto, S. Kawase, and M. Yokoyama, Japanese Journal of Applied Physics, 35, L349 (1996). ）、ナフタレン誘導体の単独蒸着薄膜を用いた光電流増倍装置（例えば
25 、T. Katsume, M. Hiramoto, and M. Yokoyama, Applied Physics Letters, 69, 3722 (1996). ）など、いずれも光導電性有機半導体の単独蒸

着薄膜を用いた光電流増倍装置が報告されている。

また、光導電性有機半導体からなる光電流増倍層に有機電界発光膜を積層一体化して、光の波長変換と光増幅を行なう光－光変換素子も報告されている（T. Katsume, M. Hiramoto, and M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 64, 2546 (1994), 及び M. Hiramoto, T. Katsume, and M. Yokoyama, Opt. Rev., 1, 82 (1994)を参照）。この場合も、その光電流増倍層は光導電性有機半導体の単独蒸着薄膜である。

また、光導電性有機半導体を含む光電流増倍層は真空蒸着膜だけでなく、光導電性有機半導体を樹脂に分散させた樹脂分散膜としても実現できることも報告されている（西川佳宏、中山健一、平本昌宏、横山正明、第47回応用物理学会関係連合講演会、講演予稿集29a-Z-9(2000年3月)参照）。

上述した従来の単独蒸着薄膜による光導電性有機半導体を用いた光電流増倍装置は、増倍率（入射フォトン数に対する素子を流れた増倍光電流による電子数の比）が10万倍に達し、現在光検出に用いられている光電子増倍管に匹敵する光検出能力を持つことから、光センシング装置としての十分な潜在能力を持つ。しかし、増倍光電流の光照射開始（光オン）と光照射停止（光オフ）に対する応答に数十秒のオーダーの時間を要し、すなわち、増倍光電流の光応答速度が非常に遅いという欠点があり、光電流増倍装置をフォトセンサーとして応用する際の障害となっていた。

単独蒸着薄膜による光導電性有機半導体を用いた光－光変換素子においても同じ問題がある。

また、光電流増倍層として光導電性有機半導体の樹脂分散膜を用いた場合にも同じ問題がある。

本発明は、光電流増倍層が真空蒸着膜であるものも樹脂分散膜である

ものも含み、素子としては光電流増倍素子と光－光変換素子の両方を含んだ光電流増倍装置を対象とするものであり、そのような光電流増倍装置における増倍光電流の光応答速度を速めることを目的とするものである。

5

発明の開示

本発明者らは、上述した従来の単一の有機半導体からなる蒸着薄膜や樹脂分散膜を用いた光電流増倍装置に対し、異種材料を添加した光導電性有機半導体薄膜によって、これまで問題であった増倍光電流の光応答速度を格段に高速化できることを見出した。

本発明は、光導電性有機半導体を含む光電流増倍層に電圧を印加した状態でその光電流増倍層に光照射することにより増倍された量子収率で光照射誘起電流を得る光電流増倍装置であって、光電流増倍層に有機電界発光層が積層一体化され光電流増倍層に光照射することによりその有機電界発光層から光－光変換光を得る光－光変換素子も含む光電流増倍装置において、光電流増倍層が光導電性有機半導体の他に、光電変換に影響を及ぼす異種材料を含有していることを特徴とするものである。

また、本発明の光電流増倍装置は、光電流増倍層が蒸着膜であるものも、光電流増倍層が樹脂分散膜であるものも含んでいる。

本発明は、異種の材料を添加した光導電性有機半導体薄膜を用いることによって、これまで問題であった増倍光電流の光応答速度を格段に高速化でき、フォトセンサーとして応用可能な高速応答光電流増倍装置が実現できる。

図面の簡単な説明

第1図（A）は本発明の高速応答光電流増倍装置の一実施例を示す断

- 面図、同図（B）は他の実施例を示す断面図である。第2図は本発明で使用する光導電性有機半導体のいくつかの例を示す化学式である。第3図は本発明で光電流増倍層を樹脂分散有機半導体層とする場合の樹脂のいくつかの例を示す化学式である。第4図は本発明を光-光変換素子に適用する場合に有機電界発光層として用いられる化合物とキャリア輸送層として用いられる化合物を例示する化学式である。第5図は光電流増倍層として何もドーピングしていないMe-PTC薄膜を用いた場合の増倍率の印加電圧依存性（a）と増倍光電流の光応答特性（b）である。第6図は異種材料として使用される化合物を例示した化学式である。
- 10 第7図は光電流増倍層としてCuPcをドーピング（2.3%）したMe-PTC薄膜を用いた場合の増倍率の印加電圧依存性（a）と増倍光電流の光応答特性（b）である。第8図は光電流増倍層としてペリレンをドーピング（1.7%）したMe-PTC薄膜を用いた場合の増倍率の印加電圧依存性（a）と増倍光電流の光応答特性（b）である。第9
- 15 図は光電流増倍層として昇華精製が不十分なため不純物が微量混入したMe-PTC薄膜を用いた場合の典型的応答特性（a）とオシロスコープによる立ち上がり観測（b）である。

発明を実施するための最良の形態

- 20 第1図（A）に本発明の高速応答光電流増倍装置の一実施例の断面図を示す。1は光導電性有機半導体に異種材料を添加（ドーピング）した光電流増倍層である。2, 3は金属電極で、金属電極3はガラス基板5上に蒸着されたものである。金属電極2, 3のうち少なくとも一方は入射光に対して透明又は半透明である。ガラス基板5は電極2, 3のい
- 25 ずれの側にあってもよい。4はセルに電圧を印加するための電源である。
- 電極2, 3によって光電流増倍層1に電源4により電圧を印加させた

状態で光電流増倍層 1 に光 18 を照射することにより、光電流増倍層 1 と電極 2 との界面で光電流増倍が起こる。

本発明を光－光変換素子に適用する場合は、光電流増倍層 1 に有機電界発光層が積層一体化される。その場合のセル構造の一例を第 1 図
5 (B) に示す。光電流増倍層 1 に有機電界発光層 10 が積層一体化されている。この積層体の光電流増倍層 1 上には ITO 電極 3、有機電界発光層 10 上には Au 電極 2 が設けられている。有機電界発光層 10 と電極 2 の間には、図示のように、ホール輸送層 11 が介在していることが好ましい。この光－光変換素子においても、ガラス基板 5 は電極 2、3
10 のいずれの側にあってもよいが、ここでは電極 3 を支持する側に設けられているものとする。電極 2、3 によってホール輸送層 11 を介して光電流増倍層 1 と有機電界発光層 10 との積層体に電源 4 により電圧を印加させた状態で光電流増倍層 1 に光 18 を照射することにより、有機電界発光層 10 から光－光変換光 20 を得るものである。18' はこの素子
15 への入射光 18 のうちの透過光を表わしている。

この光－光変換素子では、光 18 は電極 3 を通して光電流増倍層 1 に照射されるので、電極 3 はその照射光に対して透過性でなくてはならない。また、光－光変換光 20 は有機電界発光層 10 からホール輸送層 11 及び電極 2 を通して取り出されるので、ホール輸送層 11 と電極 2
20 はその光 20 に対して透過性でなくてはならない。

これらの光電流増倍装置は、ガラス基板 5 上に各層を積層していくことにより製作することができる。

光照射することにより増倍された量子収率で光照射誘起電流を生じる光導電性有機半導体の例を第 2 図に示す。フタロシアニン顔料とその誘
25 導体（中心に種々の金属をもつ MPc、金属をもたない H₂Pc や、周りに種々の置換基の付いたもの）、キナクリドン顔料（DQ）、ポルフ

イリン、メロシアニン等とそれらの誘導体、ペリレン顔料とその誘導体（窒素原子に付いている置換基の異なる誘導体は多種知られており、例えば、 $t\text{-BuPh-PTC}$ 、 PhEt-PTC などがあり、高い光電変換能を持つ Im-PTC もある。）、ナフタレン誘導体（ペリレン顔料のペリレン骨格がナフタレンになっているもので、例えば NTCD A ）、 C60 等が挙げられる。しかし、本発明で利用できる光導電性有機半導体はこれらに限らない。

添加（ドーピング）する異種材料としては種々のものが可能である。

第1の範疇のものとして挙げられるのは有機半導体である。有機半導体は上に例示したような光導電性をもつものに限らず、光電導性をもたないものであってもよい。例えば、有機電界発光層に用いられるようなアルミ・キノリノール錯体（ Alq_3 ）（後述）や、キャリア輸送層に用いられるトリフェニル・ジアミン誘導体（TPD）（後述）なども添加用の異種材料として用いることができる。

第2の範疇のものとして挙げられるのは、各種置換基（ $-\text{OH}$ 基等）を有する有機材料全般、金属、無機半導体などである。

第3の範疇のものとしてガス由来の不純物（水、酸素等）を挙げることができる。

これらの異種材料は、増倍光電流の光応答速度を速める効果を持つ材料と暗電流を抑制する効果を持つ材料とを組み合わせる等、数種以上の材料をドーピングすることも有効である。

これらの異種材料の添加量は、光導電性有機半導体に対して体積比で20%まで、好ましくは数%以下である。さらに、1%以下のかかなり極微量（ppmオーダー）でも効果をもつものがある。

光電流増倍層の第1の形態は蒸着膜である。蒸着膜は、光導電性有機半導体と異種材料を同時に蒸着する共蒸着技術や、あらかじめ異種材料

を添加した光導電性有機半導体を蒸着源に使用方法によって作製することができる。

蒸着膜の膜厚は $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましい。膜厚がこの範囲より薄くなるとピンホールが発生して信頼性が低下する。

- 5 光電流増倍層の第2の形態は、光導電性有機半導体と異種材料を樹脂に分散させた樹脂分散有機半導体膜である。光導電性有機半導体と異種材料を分散させる樹脂としては、ポリカーボネート（第3図中に記号C 1 1として示されたもの）、ポリビニルブチラール（第3図中に記号C 1 2として示されたもの）、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポ
10 リメタクリル酸メチルなどの汎用ポリマー、ポリビニルカルバゾール（第3図中に記号C 1 3として示されたもの）、ポリメチルフェニルシラン（第3図中に記号C 1 4として示されたもの）、ポリジメチルシランなどの導電性ポリマーを挙げることができる。

- 樹脂分散有機半導体層における光導電性有機半導体の濃度は30～
15 60重量%が好ましい。その濃度が30重量%より少なくなると膜の導電性が低下するためにそれだけ光照射誘起電流が少なくなって、増倍素子としての光電流増倍特性や光-光変換特性が低下してくる。逆にその濃度が60重量%より大きくなると、光電流増倍特性や光-光変換特性は向上するが、膜の均一性が低くなり、上部電極と下部電極が導通する
20 確率が高くなり、また機械的強度も小さくなって、大面積の素子を作成することが難しくなる。

- 樹脂分散有機半導体層の膜厚は $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ が好ましい。膜厚がこの範囲より薄くなると、暗電流が増加して光照射誘起電流が少なくなり、増倍素子としての光電流増倍特性や光-光変換特性が低下してく
25 る。また、上部電極と下部電極が導通する確率が高くなる。逆に膜厚がこの範囲より厚くなると、樹脂分散有機半導体層に所定の電圧を印加す

るために大きな電源装置が必要になり、コスト高になる。

光－光変換素子を構成する有機電界発光層としては、アルミ・キノ
リノール錯体（A 1 q 3）（第 4 図中に記号 C 2 0 として示されたも
の）、3, 4, 9, 10－ペリレンテトラカルボキシリック 3, 4 : 9,
5 10－ビス（フェニルエチルイミド）などの蒸着膜を挙げることができ
る。

有機電界発光層の膜厚は 0.05～0.1 μm が適当である。

光－光変換素子では有機電界発光層と電極との間にキャリア輸送層
（ホール輸送層又は電子輸送層）が設けられることがある。そのキャリ
10 ア輸送層としては、N, N－ジフェニル－N, N－ビス（4－メチルフ
ェニル）－4, 4－ジアミンなどのトリフェニル・ジアミン誘導体（T
PD）（第 4 図中に記号 C 2 1 として示されたもの）、3, 5－ジメチ
ル－3, 5－ジ三級ブチル－4, 4－ジフェノキノン、2－（4－ビフ
ェニル）－5－（4－三級ブチルフェニル）－1, 3, 4－オキサジア
15 ゴール、N, N, N, N－テトラ－（m－トルイル）－m－フェニレン
ジアミンなどの蒸着膜を挙げることができる。

キャリア輸送層の膜厚は 0.05～0.1 μm が適当である。

下部電極や上部電極として光透過性を要求される側に設けられる電
極膜としては、ITO（酸化インジウム錫）透明電極の他、金その他の
20 金属の蒸着膜やスパッタリング膜を用いることができる。電極膜はガラ
ス基板に形成してもよく、光電流増倍層又は有機電界発光層との積層体
に蒸着法やスパッタリング法により形成してもよい。

光電流増倍に含まれる光導電性有機半導体と異種材料の組合わせの一
例は、光導電性有機半導体がペリレン顔料で、異種材料が銅フタロシア
25 ニン又はペリレンである組合わせである。

次に、実施例について図面を参照して詳細に説明する。第 1 図（A）

は本発明の高速応答光電流増倍装置の一実施例の断面図である。1は光導電性有機半導体に異種材料を添加（ドーピング）した光電流増倍層である。本実施例では光導電性有機半導体としてペリレン顔料（Me-P TC）（第2図）を用い、膜厚は500 nmとした。Me-P TCは使用前に昇華精製を2回行い高純度化してある。

金属電極2は本実施例では半透明金蒸着膜（膜厚20 nm）を用いている。金属電極3は本実施例ではガラス基板上に蒸着された透明電極のITO（酸化インジウム錫）を用いている。4はセルに電圧を印加するための電源である。セル特性評価は、電極2が電極3に対してマイナスになるように、電源4により光電流増倍層1に電圧を印加し、電極2又は電極3側から単色光照射を行い、増倍率（入射フォトン数に対する素子を流れた増倍光電流による電子数の比）の印加電圧依存性、増倍光電流の光応答特性などを測定した。

第5図に、光電流増倍層1として、何も添加していないMe-P TC単独蒸着膜を使用した場合の増倍率の印加電圧依存性（a）と増倍光電流の光応答特性（b）を示す。測定は480 nmの単色光を照射して行った。

増倍率は4万倍に達するが、光オン時の増倍光電流の立ち上がり、及び光オフ時の増倍光電流の立ち下がりに数十秒のオーダーかかっており、応答が非常に遅い。

また、暗電流が大きいため増倍光電流との比（S/N比）が低く、光オフ後もとの暗電流レベルに戻らない現象（履歴現象）も観測される。

これらは、光センサーとして増倍現象を利用する際に大きな障害となる。すなわち、光センサーとして使用する場合、光オン、オフに対する応答は高速であること、履歴現象がなく光オフ後もとの暗電流レベルに復帰すること、暗電流は小さく増倍光電流とのS/N比が大きいこと、

が必要である。

上記の問題は、光電流増倍層 1 において Me-P T C 薄膜に異種材料を添加することで解決できることが明らかになった。これまでに、以下の 3 つの場合について、高速化を観測した。

- 5 (1) 銅フタロシアニン (C u P c) (第 6 図) を共蒸着によってドーピングした。

第 7 図に、光電流増倍層 1 として C u P c を共蒸着によって 2.3 % (体積比) ドーピングした Me-P T C 蒸着薄膜を使用した場合の増倍率の印加電圧依存性 (a) と増倍光電流の光応答特性 (b) を示す。

- 10 増倍率は純粋な Me-P T C の場合に比べて低下しているが、応答速度はかなり向上し、立ち上がり、立ち下がりとも約 1 秒で応答している。特に、光オフ時の立ち下がり応答の高速化と履歴現象 (光オフ後ももとの暗電流レベルに戻らない現象) の効果的抑制は、今回の異種材料ドーピング法によって初めて成功した。ただし、増倍光電流と暗電流との
15 S/N 比には問題が残っている。

(2) ペリレン (p e r y l e n e) (第 6 図) を共蒸着によってドーピングした。

- 第 8 図に、光電流増倍層 1 としてペリレンを共蒸着によって 1.7 % (体積比) ドーピングした Me-P T C 薄膜を使用した場合の増倍率の
20 印加電圧依存性 (a) と増倍光電流の光応答特性 (b) を示す。第 8 図 (b) の測定では印加電圧は 3 V とした。

C u P c をドーピングした場合とほぼ同様の高速化が観測された。この結果は、様々な材料のドーピングによって素子応答の高速化が図れることを意味している。

- 25 (3) 顔料合成時の不純物を微量含有した Me-P T C を蒸着した。

未精製の顔料には不純物が多く含まれている。第 9 図に昇華精製が不

十分で、精製によって取り除かれるはずの不純物が微量混入したMe-P TCを蒸着源に用いて蒸着膜を作製し、光電流増倍層1とした場合の応答特性を示す。この場合の印加電圧は30 Vとした。

(a)は典型的応答、(b)はオシロスコープを用いて初期立ち上がり
5 りをより高い時間分解能で観測した。立ち上がり応答は200 msで、立ち下がりも非常に速く履歴もほとんどない。また、暗電流に対する増倍光電流のS/N比も大きい。この場合の不純物は未同定である。

この(3)の結果から、1種もしくは2種以上の異種材料を微量ドーピングすることによって、光センサーとして使用する際の条件(光オン
10 、オフに対する応答が高速であること、履歴現象がなく光オフ後もとの暗電流レベルに復帰すること、暗電流は小さく増倍光電流とのS/N比が大きいこと)のすべてが同時に解決できることを意味している。数十msの高速応答性の実現できれば、CCDのようなイメージセンサーへの応用の可能性も開ける。

15 Me-P TCにおける光電流増倍は、マイナスにバイアスしたAu/Me-P TC界面近傍のトラップに光生成ホールが蓄積して高電界が界面に集中してかかり、最終的にAu電極から電子が大量にMe-P TCにトンネル注入されて起こる(M. Hiramoto, T. Imahigashi, and M. Yokoyama, Applied Physics Letters, 64, 187 (1994)参照)。CuPc
20 やペリレンのドーピングによる高速応答化のメカニズムは現時点では明瞭ではない。ただ、結晶の集合体であるMe-P TC薄膜の微細構造はドーピング濃度が低いため影響をほとんど受けていない。可能性として次のようなメカニズムが考えられる。

(1) CuPcやペリレン添加によってMe-P TCの光キャリア生
25 成能が増感され、Au/Me-P TC界面に光生成ホールが迅速に蓄積した。

(2) CuPcやペリレンがホール輸送性であるため、Au/Me-PTC界面に蓄積したトラップホールの解放が促進され、立ち下がり応答が高速化されるとともに、光オフ後も残留するトラップホールによる履歴現象が軽減された。

- 5 (3) 微結晶の集合体であるMe-PTC薄膜は多くの粒界を持ち、粒界部分におけるゆっくりとしたホールの蓄積、解放による増倍光電流の低速応答成分が、CuPc、ペリレンのドーピングにより消滅し、本来のMe-PTC結晶/Au電極界面の増倍特性のみが顕著に現れた。

- 10 しかし、これらのメカニズムは、現時点では推定の域を出ない。

実施例では共蒸着によるドーピングを示したが、結果(3)からも明らかのように、最初からドーピングする材料を混合して蒸着する方法によっても効果が得られる。増倍を起こす光導電性有機半導体として実施例ではMe-PTCを用いたが、これまでに報告された増倍を起こす光
15 導電性有機半導体すべてに本発明は適用可能である。有機膜の形態としては、実施例の蒸着膜だけでなく、樹脂分散膜にも異種材料を添加して分散することによって適用できる。

産業上の利用可能性

- 20 本発明にかかる光電流増倍素子は光検出素子として利用することができ、特に微弱な光を検出するのに適する。また、光-光変換素子は、光の波長変換を必要とする分野で利用するのに適する。そのため、本発明は、光センサー、光コンピューター、ディスプレイなど広い分野での利用が可能である。

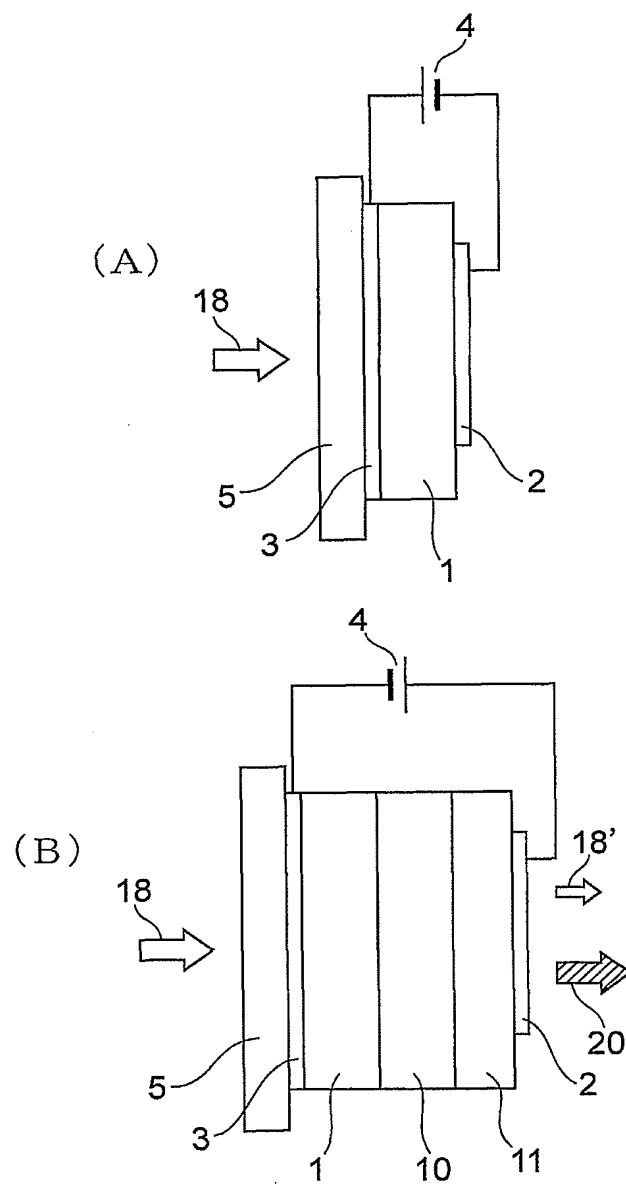
請求の範囲

1. 光導電性有機半導体を含む光電流増倍層に電圧を印加した状態でその光電流増倍層に光照射することにより増倍された量子収率で光照射誘起電流を得る光電流増倍装置において、
5 前記光電流増倍層は前記光導電性有機半導体の他に、光電変換に影響を及ぼす異種材料を含有していることを特徴とする高速応答光電流増倍装置。
- 10 2. 前記光電流増倍層には有機電界発光層が積層一体化されており、前記光電流増倍層に光照射することにより、前記有機電界発光層から光－光変換光を得る請求の範囲第1項に記載の高速応答光電流増倍装置。
- 15 3. 前記光電流増倍層は蒸着膜である請求の範囲第1項又は第2項に記載の高速応答光電流増倍装置。
4. 前記光電流増倍層は前記光導電性有機半導体及び前記異種材料を樹脂に分散させた樹脂分散膜である請求の範囲第1項又は第2項に記載の高速応答光電流増倍装置。
20
5. 前記光導電性有機半導体はペリレン顔料であり、前記異種材料は銅フタロシアニンである請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載の高速応答光電流増倍装置。
25
6. 前記光導電性有機半導体はペリレン顔料であり、前記異種材料

はペリレンである請求の範囲第 1 項から第 4 項のいずれかに記載の高速
応答光電流増倍装置。

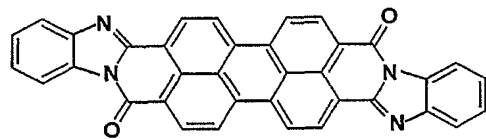
7. 前記光導電性有機半導体はペリレン顔料であり、前記異種材料
5 はそのペリレン顔料の未精製不純物である請求の範囲第 1 項から第 4 項
のいずれかに記載の高速応答光電流増倍装置。

第1図

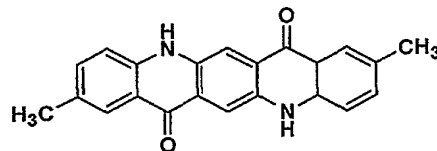


2 / 7

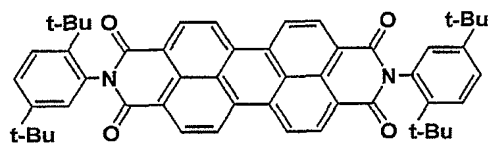
第2図



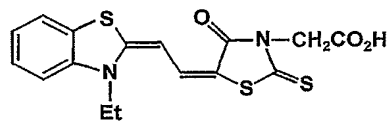
Im-PTC



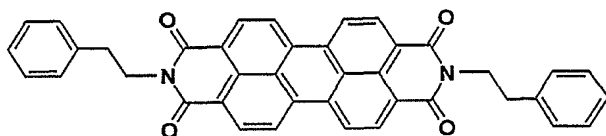
DQ



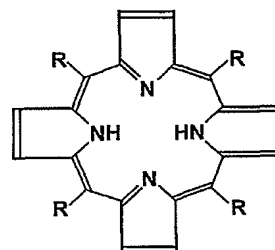
t-BuPh-PTC



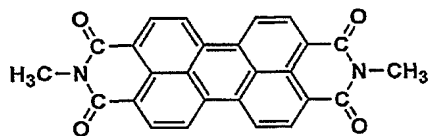
メロシアニン



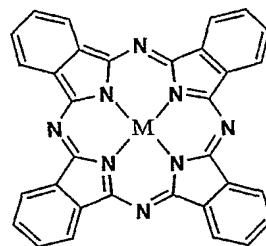
PhEt-PTC



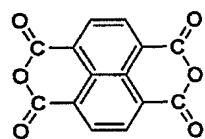
ポルフィリン骨格



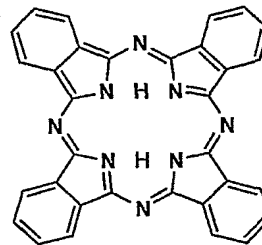
Me-PTC



MPc



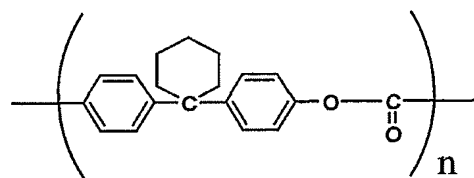
NTCDA



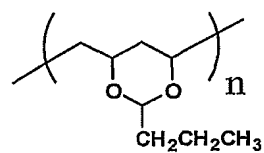
H2Pc

3 / 7

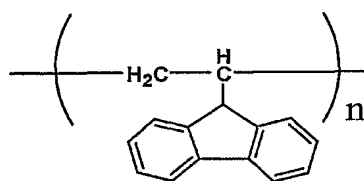
第3図



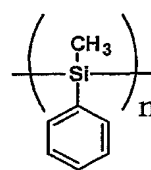
C11



C12

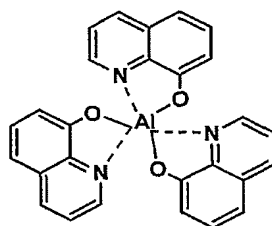


C13

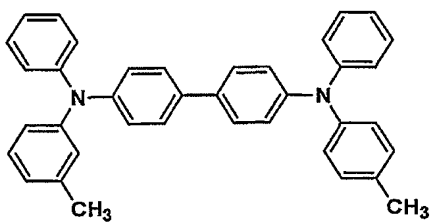


C14

第4図



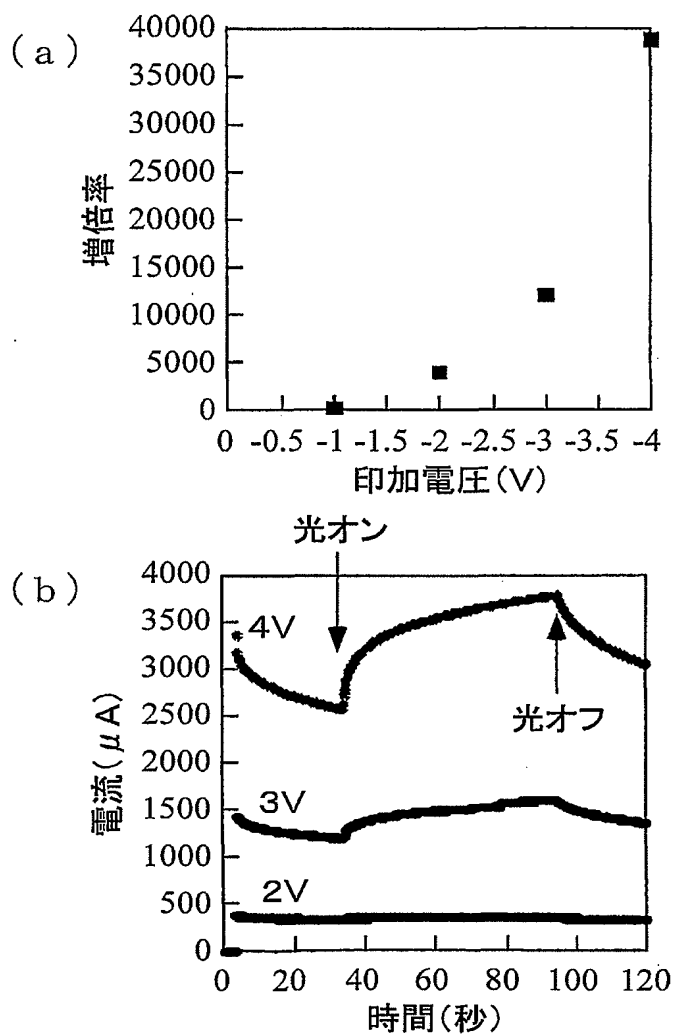
C20



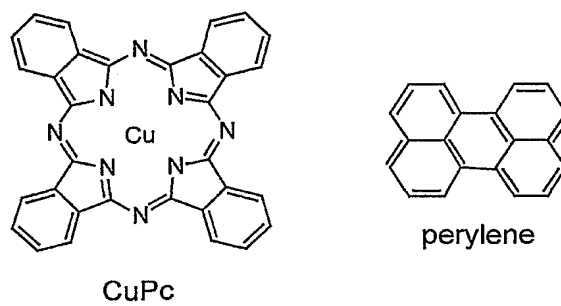
C21

4 / 7

第5図

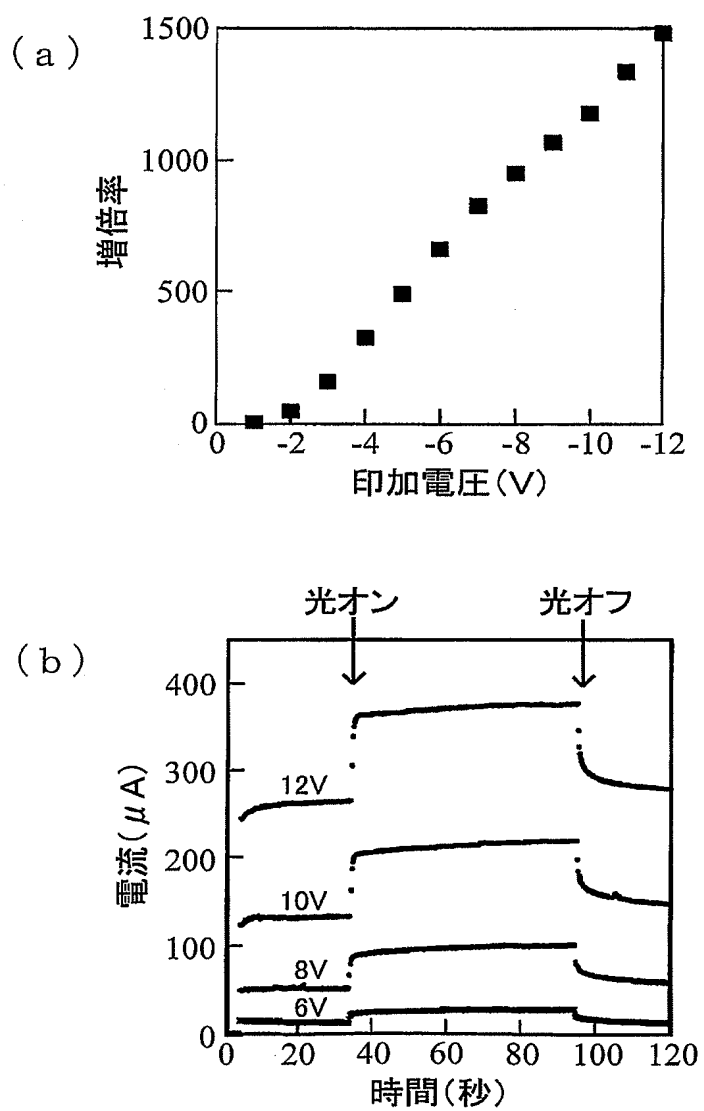


第6図



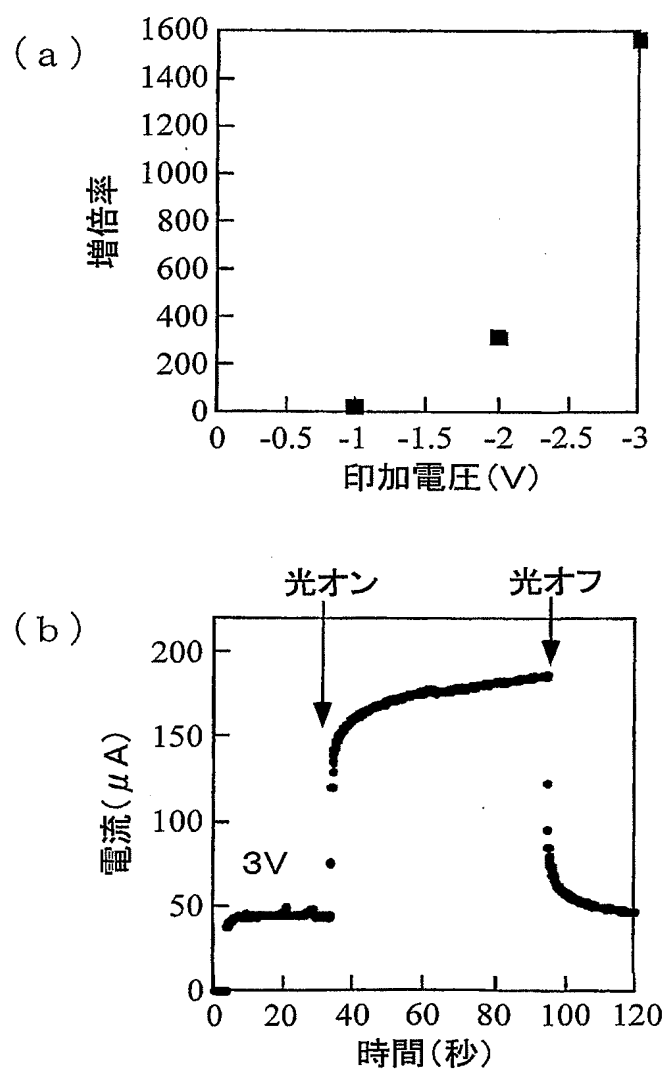
5 / 7

第7図



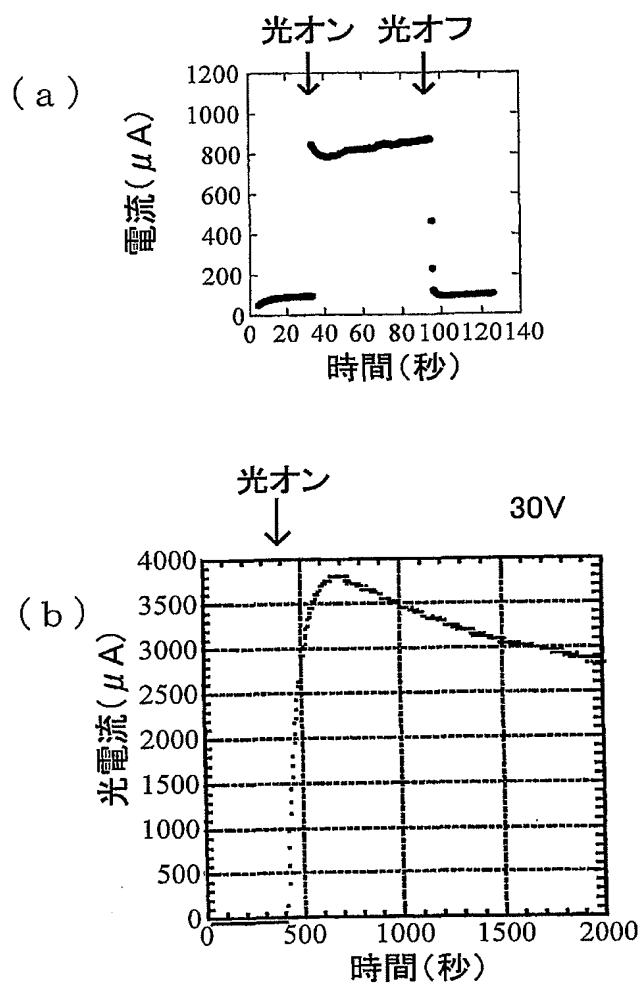
6 / 7

第8図



7 / 7

第9図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L31/09, H01L31/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L31, 51

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Applied Physics Letters, Vol. 64, No. 2, 10 January 1994, p.187 - 189, "Photocurrent multiplication in organic pigment films" (Hiramoto)	1-4, 7 5-6
Y A	Applied Physics Letters, Vol. 64, No. 19, 09 May 1994, pp.2546 - 2548, "High photon conversion in a light transducer combining organic electroluminescent diode with photoresponsive organic pigment film" (Katsume)	1-4 5-7
Y A	JP 11-329736 A (FUTABA CORPORATION), 30 November, 1999 (30.11.1999), Full text (Family: none)	1-4 5-7
Y	JP 6-326338 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 25 November, 1994 (25.11.1994), Full text (Family: none)	1, 4
Y	JP 6-275864 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 30 September, 1994 (30.09.1994), Full text (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
25 December, 2001 (25.12.01)

Date of mailing of the international search report
15 January, 2002 (15.01.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-10778 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 January, 1990 (16.01.1990), Full text (Family: none)	1,3-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO1/10458	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01L31/09, H01L31/14			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ H01L31, 51			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1940年-1996年 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y A	Applied Physics Letters, Vol. 64, No. 2, 10 January 1994, p.187 - 189, "Photocurrent multiplication in organic pigment films" (Hiramoto)	1-4, 7 5-6	
Y A	Applied Physics Letters, Vol. 64, No. 19, 9 May 1994, p.2546 - 2548, "High photon conversion in a light transducer combining organic electroluminescent diode with photoresponsive organic pigment film" (Katsume)	1-4 5-7	
Y A	J P 11-329736 A (双葉電子工業株式会社) 30. 11月. 1999 (30. 11. 99) 全文 (ファミリーなし)	1-4 5-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの。	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 25. 12. 01		国際調査報告の発送日 15.01.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 浜田 聖司 電話番号 03-3581-1101 内線 3254	

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-326338 A (松下電器産業株式会社) 25. 11月. 1994 (25. 11. 94) 全文 (ファミリーなし)	1, 4
Y	JP 6-275864 A (三井東圧化学株式会社) 30. 9月. 1994 (30. 09. 94) 全文 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2-10778 A (旭化成工業株式会社) 16. 1月. 1990 (16. 01. 90) 全文 (ファミリーなし)	1, 3-4